

## MARCADO POR VITRIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE GRES CON LÁSER DE Nd:YAG

Marking by vitrification of clay brick pavers with a Nd:YAG laser

### RESUMEN

El marcado por vitrificación con láser constituye una atractiva técnica para obtener patrones gráficos estéticos y duraderos sobre materiales arquitectónicos. Este trabajo presenta un estudio de las características morfológicas y dimensionales de líneas y áreas vítreas marcadas en cerámicos de gres utilizando un láser Nd:YAG ( $\lambda=1064$  nm). El volumen de la fase vítrea formada depende de la densidad de energía con la que el haz láser incide sobre el gres. Sin embargo, su aspecto y dimensiones son determinados por cada combinación particular de potencia y velocidad del haz láser, como también del paso en el caso de áreas.

**PALABRAS CLAVES:** Marcado por láser, Vitrificación, Productos de gres, Cerámicos.

### ABSTRACT

*Laser marking by vitrification constitutes an attractive technique to obtain aesthetic and lasting graphic patterns on architectural materials. This work presents a study of the morphologic and dimensional characteristics of glassy lines and areas marked on clay brick paver's using a laser Nd:YAG ( $\lambda=1064$  nm). The volume of glassy phase formed depends on the energy density of the laser beam impinging on the clay brick paver's. Nevertheless, his aspect and dimensions are determined by every particular combination of power and speed of the laser beam, as also of the step in case of areas.*

**KEYWORDS:** Laser marking; Vitrification; Clay brick products; Ceramics.

### J. WILLIAM RESTREPO M

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.

Profesor

Grupo Productividad hacia la Competitividad (GPC)

Escuela de Ingeniería de Antioquia

pfjorest@eia.edu.co

### MARYORY GÓMEZ B

Ingeniera Metalúrgica, Ph.D.

Profesora

Grupo de Ciencia e Ingeniería de

Materiales Compuestos (CIMAC)

Universidad de Antioquia

mgomez@udea.edu.co

### JUAN MARCOS FERNÁNDEZ P

Físico, Ph.D.

Profesor

Grup de Capes Fines i Enginyeria de

Superfícies

Universitat de Barcelona

jmfernandez@ub.edu

### JOSÉ LUIS MORENZA G

Físico, Ph.D.

Profesor

Grup de Capes Fines i Enginyeria de

Superfícies

Universitat de Barcelona

jmorenza@ub.edu

## 1. INTRODUCCIÓN

En su afán por otorgar a los productos cerámicos un toque de distinción y belleza, tanto el artesano como el artista han desarrollado a lo largo del tiempo distintas técnicas decorativas, que luego han sido adoptadas por la industria para dar un toque atractivo a sus productos y captar la atención de una clientela cada vez más exigente. Las técnicas utilizadas en la actualidad en la decoración de los cerámicos de construcción suelen ser variadas y su aplicación es determinada por el tipo de cerámica sobre la cual se realiza y las condiciones de servicio, teniendo en cuenta que su fabricación y uso final pueden ser artístico, artesanal y/o funcional. En la decoración de las cerámicas de gres se suelen emplear técnicas tales como la impresión de relieves por colado o moldeo y el grabado bien sea empleando un chorro a presión de partículas duras o bien con pantógrafo de cuchilla o broca. También, es común la decoración de baldosas de gres con motivos superficiales con técnicas tales como la serigrafía y aplicación de barnices al tercer fuego, que al hacer uso de máscaras o moldes que contienen el motivo

a reproducir, son muy adecuadas para la producción industrial de un gran número de unidades idénticas en poco tiempo [1].

El láser representa una herramienta de escritura excepcional gracias a su elevado poder de focalización, que posibilita la realización de motivos de forma secuencial con un grado de resolución espacial difícilmente alcanzable con las técnicas convencionales de marcado y sin requerir ningún soporte material (máscaras o moldes) que contenga previamente el motivo. Este carácter secuencial, junto a la facilidad de automatización de los procesos que proporciona el desarrollo de herramientas de CAD/CAM, permite la rápida transición entre el diseño y la realización de motivos altamente personalizados [2]. Por ser una técnica de no contacto, el marcado por láser permite cambiar las propiedades superficiales de un material en zonas muy localizadas sin afectar el resto de la pieza [3].

Existen varios estudios relativos al procesado con láser de diversos materiales arquitectónicos de uso común en

la industria de la construcción. Entre éstos se encuentran estudios relativos a procesos de perforación, corte y grabado decorativo de piedras naturales, piezas de hormigón de diferentes densidades y en baldosas cerámicas utilizando equipos láser de vapor de cobre (CVL), de  $\text{CO}_2$ , de Nd:YAG o de diodo de alta potencia (HPDL) [4-6]. Finalmente, se encuentran algunos estudios orientados a obtener la vitrificación superficial por fusión con láseres de HPDL y de  $\text{CO}_2$  en diferentes tipos de baldosas cerámicas para mejorar algunas de sus características funcionales [7,8].

En el mercado por vitrificación con láser los constituyentes cerámicos se funden como consecuencia del intenso calor generado por el haz láser en la zona superficial de la baldosa que es irradiada, para luego solidificar como una fase vítrea. Este es un proceso limpio que no genera residuos peligrosos y que permite gravar motivos y patrones gráficos estéticos y duraderos.

En este trabajo se presentan los cambios morfológicos y estructurales de muestras cerámicas de gres irradiadas con un láser de Nd:YAG ( $\lambda=1064$  nm) operando en modo continuo (CW). Se estudio el efecto de la variación de la potencia y la velocidad de barrido del haz láser, tanto en las dimensiones de líneas como el aspecto de áreas marcadas con diferentes pasos. El objetivo de este estudio fue encontrar los parámetros de operación del láser de Nd:YAG que permitan marcar en piezas cerámicas de gres, patrones gráficos, logotipos y motivos decorativos compuestos por líneas y áreas, de modo que sean duraderos y atractivos a la vista.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Piezas de trabajo

Los experimentos de marcado se realizaron sobre cerámicas tipo gres de color rojo, suministradas por la empresa Gres Catalán (España), en muestras cuadradas de  $55 \times 55 \text{ mm}^2$  de área y 14 mm de espesor. El análisis de estas muestras por difracción de rayos X (Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.154$  nm) con un difractómetro en configuración Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , mostró cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), mullita ( $\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ) y hematita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como los principales constituyentes (Figura 1).

La mullita es una fase de alta temperatura generada a partir de los aluminosilicatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ) de la arcilla durante el proceso de cocción de la pieza. La hematita es utilizada en la industria cerámica para dar coloración roja a las pastas cerámica. El análisis de composición realizado por fluorescencia de rayos X usando un espectrómetro secuencial, mostró Al y Si como principales constituyentes; Fe, K y Ti en cantidades apreciables; y Ca, Na y Mg en cantidades menores (Tabla 1).

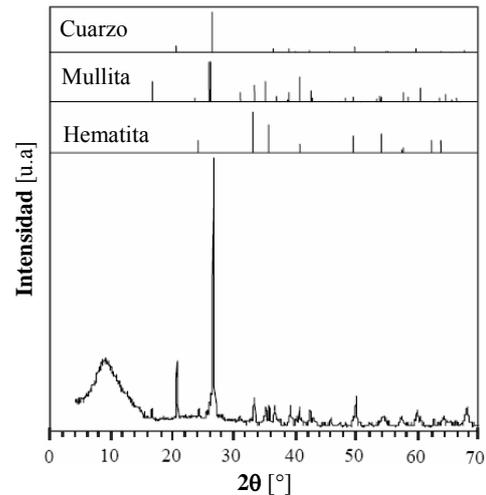


Figura 1. Difractogramas de rayos X de la cerámica de gres. En la parte superior se muestran los patrones de difracción del cuarzo, la mullita y la hematita.

### 2.2. Experimentos de marcado con láser

Para los experimentos de marcado en las muestras de gres, se empleó un láser industrial multi-modo de Nd:YAG emitiendo a 1064 nm con una potencia máxima de salida de 70 W en modo CW y velocidades de barrido del haz láser entre 1 a 1200 mm/s. La radiación láser fue concentrada con ayuda de una lente de 160 mm de distancia focal y una mesa de posicionamiento para las muestras, de modo que el haz del láser concentrado sobre la superficie de éstas fuera de 300  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los experimentos de marcado se realizaron en aire a presión atmosférica y temperatura ambiente. En un primer experimento se marcó un arreglo de líneas sobre la superficie de una muestra utilizando potencias de 8, 28, 48 y 68 W con velocidades de barrido del haz entre 5 y 200 mm/s. En el segundo experimento se tomaron tres muestras similares de gres, y sobre cada una se marcaron tres matrices, conformadas por áreas de  $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$ . En las tres matrices las columnas corresponden a potencias de 13, 31, 53 y 68 W y las filas a velocidades crecientes de desplazamiento del haz. En la primera matriz se marcaron las áreas utilizando velocidades de 10 a 100 mm/s con incrementos de 10 mm/s; en la segunda matriz se utilizaron velocidades de 150 a 600 mm/s con incrementos de 50 mm/s; y en la tercera matriz se utilizaron velocidades de 650 a 1100 mm/s con incrementos de 50 mm/s. A causa de la limitación del diámetro del haz láser (300  $\mu\text{m}$ ) para cubrir superficies mayores que su diámetro, las áreas de mayores dimensiones se confeccionaron marcando líneas iguales separadas por una distancia de avance del haz denominada paso entre trazos. Los pasos utilizados para marcar las áreas fueron en su orden, 100  $\mu\text{m}$  para una primera muestra, 200  $\mu\text{m}$  para una segunda y 300  $\mu\text{m}$  para una tercera.

Constituyentes	Contenido (%P/P)
SiO <sub>2</sub>	63.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.9
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.08
K <sub>2</sub> O	3.37
TiO <sub>2</sub>	2.26
CaO	0.97
Na <sub>2</sub> O	0.95
MgO	0.88
Otros	0.39

Tabla 1. Composición química [%P/P] de las baldosas de gres determinada por XRF.

La caracterización morfológica de las líneas y las áreas marcadas, así como de la superficie cerámica sin modificar, fue hecha con ayuda de un microscopio óptico dotado con una cámara CCD. De esta forma, y con ayuda de un software apropiado se tomaron registros fotográficos de la superficie y sección transversal de las líneas y las áreas. A partir de estos registros fotográficos se obtuvieron medidas de ancho, profundidad y área de la sección transversal de las líneas marcadas. Tanto en líneas como en áreas se realizó un análisis de composición por espectroscopia micro-Raman, el cual se hizo en configuración retrodispersa utilizando un espectrómetro equipado con microscopio óptico. Para la excitación en la muestra se utilizó un láser de iones Ar<sup>+</sup> con 514.5 nm de longitud de onda, el cual se focalizó a un diámetro de 2 µm sobre las muestras con ayuda de un lente de 50X.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Marcado de líneas

Después de la irradiación, sobre la superficie de la muestra se observó la formación de líneas constituidas de una fase vítrea de color verde (Figura 2). Esta fase vítrea es producto de la fusión del material cerámico del gres por acción del aporte energético del haz láser y su posterior solidificación [9].

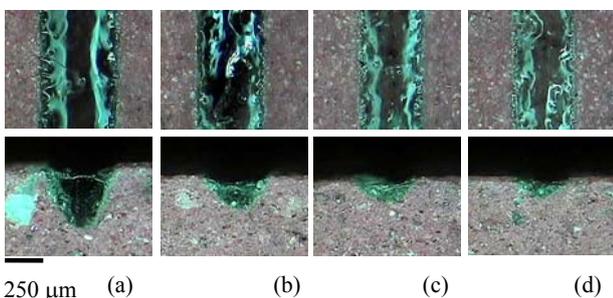


Figura 2. Vista superior y transversal de líneas marcadas sobre un gres a una potencia de 48 W y velocidades de (a) 30, (b) 60, (c) 90 y (d) 120 mm/s.

Conforme la potencia del láser aumenta o la velocidad de barrido disminuye, las líneas marcadas son más anchas y profundas, a la vez su tono verde es más oscuro. La formación de algunos defectos como burbujas, poros, grietas y material redepositado, afectan el tono y apariencia de las líneas, restándoles calidad visual. La formación de tales defectos es difícil de evitar, debido a los altos gradientes térmicos que tienen lugar durante los tratamientos láser, en los cuales las velocidades de enfriamiento son del orden de centenares de grados centígrados por microsegundo [4,6,12-15]. Sin embargo, precalentando la pieza de gres alrededor de 350 °C antes del marcado con láser se consigue disminuir notablemente la formación de defectos [16].

La figura 3, muestra el espectro Raman de la superficie cerámica antes y después de la irradiación láser. El espectro de la superficie cerámica no irradiada (Fig. 3a) presenta las bandas típicas del cuarzo (SiO<sub>2</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). El espectro de una línea marcada (Fig. 3b) revela una fase amorfa, lo cual confirma la transformación del material cerámico irradiado en una fase vítrea. La ausencia de los picos correspondientes a los óxidos de hierro indica que estos se diluyeron en la fase vítrea formada. Estos óxidos de hierro diluidos, se disocian en sus iones Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> confiriéndole a la fase vítrea el característico color verde [10,11].

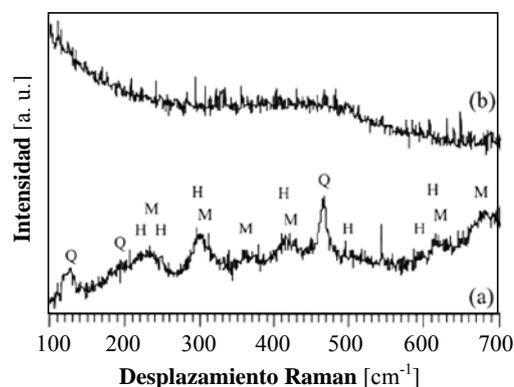


Figura 3. Espectro Raman medido sobre: (a) superficie sin modificar y (b) una línea marcada. Las bandas Raman corresponden a cuarzo (Q), hematita (H) y magnetita (M).

En un estudio previo se encontró que tanto el ancho como la profundidad de las líneas marcadas crecen con el aumento de potencia, pero disminuyen con el aumento en la velocidad de barrido del haz láser. La relación profundidad/ancho aumenta cuando la velocidad de barrido disminuye, lo cual se hizo más notorio cuanto más alta fue la potencia suministrada [17]. El efecto combinado de la potencia y la velocidad de marcado sobre el cambio dimensional de las líneas marcadas, puede explicarse en términos de la densidad de energía. Este parámetro físico, refiere la cantidad de energía por unidad de superficie con la que el haz láser incide sobre la pieza de trabajo y que puede ser calculada mediante la

ecuación  $E_d = P_l / d \cdot v$ , donde  $E_d$  es la densidad de energía,  $P_l$  es la potencia del haz láser,  $d$  es el diámetro del haz focalizado en la superficie a marcar, y  $v$  es la velocidad de barrido del haz.

La figura 4, presenta las medidas de ancho y profundidad de las líneas versus la densidad de energía para diferentes potencias. Se observa que tanto el ancho como la profundidad de las líneas crecen con el aumento de la densidad de energía. Consecuentemente, la relación profundidad/ancho aumenta con el aumento de  $E_d$ , haciéndose más notorio cuanto más alta es la potencia utilizada para el marcado.

El volumen de material vítreo de cada línea puede ser conocido a partir del producto entre el área de su sección transversal y su longitud. Como la longitud de las líneas es constante, el estudio del área transversal es equivalente al estudio del volumen de material vitrificado.

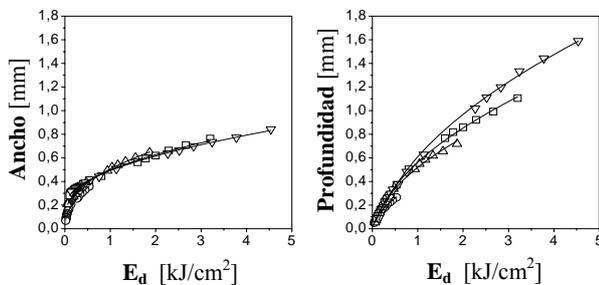


Figura 4. Ancho y profundidad versus densidad de energía ( $E_d$ ) para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W.

La figura 5, muestra la variación del área las secciones transversales de las líneas marcadas versus la densidad de energía. Puede verse que el área de las secciones transversales crece linealmente con el aumento de  $E_d$ .

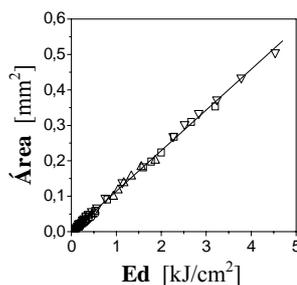


Figura 5. Área de la sección transversal versus densidad de energía ( $E_d$ ) para líneas marcadas a potencias de (○) 8, (△) 28, (□) 48 y (▽) 68 W.

El área de la sección transversal de las líneas marcadas a las diferentes potencias muestra una buena coincidencia a los mismos valores de  $E_d$ . Por lo tanto, el área de la sección transversal y de aquí, el volumen por unidad de longitud de fase vítreo formada, son completamente determinados por la densidad de energía del haz

incidente. No obstante, el ancho y la profundidad de cada línea, así como también la forma de su sección transversal, son determinados por cada combinación particular de la potencia y la velocidad de barrido del haz.

El cambio dimensional de las líneas respecto a los parámetros tecnológicos (potencia y velocidad) y físicos (densidad de energía) del proceso de marcado por láser, es debido a los mecanismos de absorción de la radiación y de transferencia de calor que tienen lugar durante la interacción láser-materia. Es así como una parte de la energía con la que el haz incide es absorbida por el material cerámico, originando un calentamiento muy rápido y localizado en la zona de interacción del haz con la superficie cerámica. Por debajo de la densidad de energía umbral, el calor generado no es suficiente para fundir el material cerámico, de forma que no se obtiene ninguna marca. A densidades de energía ligeramente por encima de la umbral, se forma el charco fundido, pero el ancho de las líneas es delimitado por la zona más intensa del haz láser, puesto que la cantidad de calor introducido no es suficiente para compensar las pérdidas por radiación y conducción, y consecuentemente no se produce un avance significativo del frente de fusión. De este modo, las líneas que se consiguen marcar son poco profundas. A densidades de energía más altas, el calor adicional produce líneas más anchas y profundas. La sección transversal de las líneas muestra que el avance en profundidad del frente de fusión fue más rápido que el avance en ancho, lo cual puede ser causado por los mecanismos de transferencia de calor dentro del charco [18]. Además de que la superficie del charco pueda estar afectada por las pérdidas por radiación, las corrientes convectivas en el charco promueven la transmisión de calor hacia el fondo del charco, esto ocurre cuando la derivada de la tensión superficial con la temperatura es positiva [18]. Además, el crecimiento en profundidad puede ser aumentado por otro efecto a densidades de energía muy altas, cuando se produce vaporización y se forma una delgada capa de vapor sobre la superficie del charco. El vapor desplaza el líquido hacia las paredes de la interfase sólido-líquido formando una depresión y entonces, la radiación láser es absorbida más cerca de la interfase inferior. Tan pronto como el haz láser se desplaza a una nueva zona, el líquido, aún en estado viscoplastico, fluye llenando la depresión y solidificando como fase vítreo. Este mecanismo sería similar al que en soldadura por láser se conoce como modo "keyhole", aunque en este caso la depresión que forma el vapor no es tan pronunciada [14].

### 3.2. Marcado de áreas

Al igual que sucedió en el marcado de líneas, las áreas marcadas a un mismo paso con potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales, poseen el mismo tono verde. Las áreas marcadas a densidades de energía iguales, exhiben en su orden tonos más oscuros

para los pasos de 100, 200 y 300  $\mu\text{m}$ . Los rangos de densidades de energía con los que se consiguió marcar áreas geoméricamente regulares, brillantes y de tonos uniformes, corresponden a 29-129  $\text{J}/\text{cm}^2$  para 100  $\mu\text{m}$ ; 43-196  $\text{J}/\text{cm}^2$  para 200  $\mu\text{m}$  y 48-252  $\text{J}/\text{cm}^2$  para 300  $\mu\text{m}$ . Dentro de estos rangos se encontraron áreas que habiendo sido marcadas con diferentes pasos y densidades de energía, presentan tonos bastante similares. Sin embargo, como se puede apreciar en la figura 6, que corresponde a una vista ampliada de áreas marcadas para los tres pasos en iguales condiciones de potencia y velocidad (22 y 43  $\text{J}/\text{cm}^2$ ), conforme mayor es el paso empleado las áreas marcadas exhiben una apariencia más rayada que las hace poco atractivas, respecto a las áreas marcadas con pasos cada vez menores, que a su vez muestran mayor vitrificación.

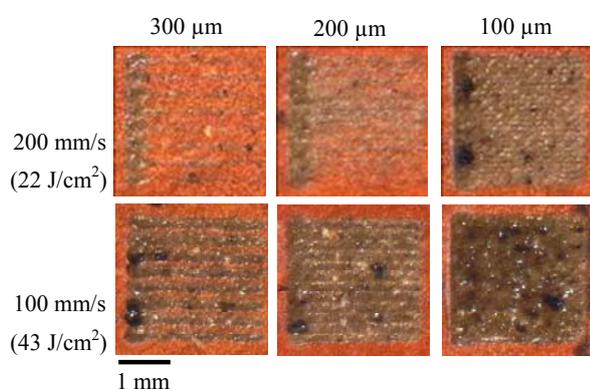


Figura 6. Áreas marcadas a temperatura ambiente en modo continuo a una potencia de 13 W con velocidades de 100 y 200 mm/s para los pasos de 300  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .

El área marcada a 100 mm/s con el paso 300  $\mu\text{m}$  permite ver que entre los trazos de material vitrificado queda material cerámico sin modificar, lo cual magnifica el efecto óptico de rayado del área. El aumento de la velocidad de marcado a 200 mm/s, produce la vitrificación de un menor volumen de material cerámico, con lo que las áreas resultantes serán más tenues, desmejorando su calidad visual.

La figura 7 esquematiza el solapamiento entre los trazos que conforman las áreas marcadas con pasos de 100  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ . En esta figura se parte de la presunción que los trazos se marcan con un ancho igual al diámetro del haz láser. Como tal, los trazos correspondientes al paso de 300  $\mu\text{m}$  no se solaparían; trazos correspondientes al paso de 200  $\mu\text{m}$  se solaparían en 1/3 de su ancho; mientras que los trazos correspondientes al paso de 100  $\mu\text{m}$ , a excepción de los trazos inicial y final, lo harían 2/3 de su ancho. Por lo tanto, es comprensible que en aquellas zonas de las áreas marcadas con pasos de 100 y 200  $\mu\text{m}$ , sobre las cuales el haz efectuó un mayor número de pasadas, la energía transferida llegó a ser el doble y el triple de la energía transferida en las áreas marcadas con el paso de 300  $\mu\text{m}$ , y esto lógicamente produce un

incremento del volumen de material cerámico vitrificado en profundidad. No obstante, hay que tener presente que el ancho de cada uno de los trazos que conforman un área viene determinado por la densidad de energía, tal como ya se vio en el marcado de líneas. Consecuentemente, un incremento de la densidad de energía dio como resultado un mayor solapamiento de los trazos adyacentes. De acuerdo con lo anterior, la combinación de distancia de solapamiento y densidad de energía favorecen la concentración de calor, promoviendo el avance del frente de fusión y por ende la formación de un mayor volumen de material vitrificado, que es el que determina el tono verde del área marcada.

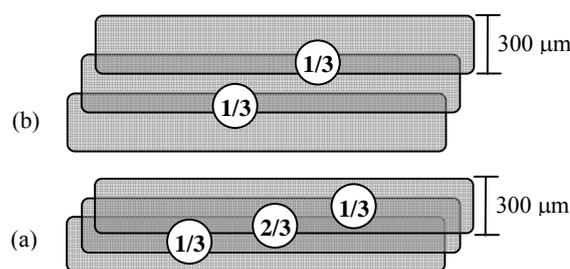


Figura 7. Representación de las zonas de solapamiento entre trazos en las áreas marcadas con pasos de (a) 100  $\mu\text{m}$  y (b) 200  $\mu\text{m}$ . En los círculos se indica el solapamiento producido.

### 3.3. Marcado de patrones gráficos

Los estudios anteriores permitieron determinar los parámetros de operación del láser adecuados para marcar patrones gráficos y motivos decorativos con las características dimensionales y las texturas deseadas, con una óptima calidad visual y alto contraste sobre la superficie no modificada de la pieza de gres. La figura 9, muestra un ejemplo de los patrones gráficos que pueden marcarse utilizando diferentes potencias y velocidades de marcado y el tiempo que tarda en realizarse.

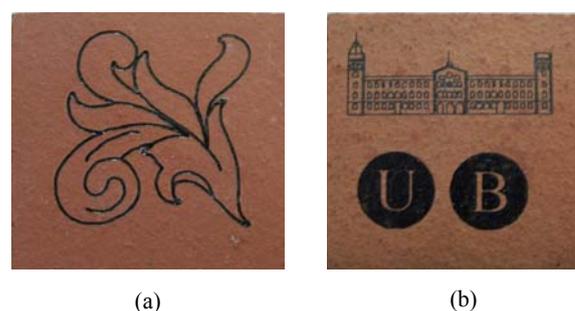


Figura 9. Patrones gráficos marcados (a) en 26 segundos, utilizando una potencia de 70 W y una velocidad de barrido del haz de 20 mm/s y (b) en 77 segundos, utilizando una potencia de 32 W y una velocidad de barrido del haz de 60 mm/s.

## 4. CONCLUSIONES

Las líneas y áreas marcadas con láser en la superficie de productos cerámicos de gres, están constituidas por una

fase vítrea de color verde, que es el producto de la fusión y solidificación de los constituyentes cerámicos. Cuanto más alta fue la potencia láser y más baja la velocidad de barrido, las líneas resultaron ser más anchas y profundas, a la vez que su tonalidad verde aumenta. El color verde de la fase vítrea se debe a la incorporación y dilución en su volumen de óxidos de hierro contenidos por el gres durante el proceso de fusión láser.

El ancho, la profundidad y el área de la sección transversal crecen con el aumento de la densidad de energía. Se encontró que la fase vítrea formada a una densidad de energía particular siempre tiene el mismo volumen por unidad de longitud, pero el ancho y profundidad pueden ser diferentes dependiendo de cada combinación particular de potencia y velocidad que se utilicen. Por lo tanto, la densidad de energía podría considerarse un parámetro apropiado para predecir el ancho, la profundidad y el área de la sección transversal de líneas marcadas con láser en productos cerámicos de gres.

Las áreas marcadas al mismo paso con potencias y velocidades que derivan en densidades de energía iguales, poseen el mismo tono. Además, con el aumento de la densidad de energía se logra vitrificar un mayor volumen de material cerámico en profundidad, lo que conduce a que el tono de las áreas sea más oscuro. Es posible marcar áreas que tengan el mismo tono utilizando diferentes combinaciones de potencia, velocidad y paso. Sin embargo, sus texturas no son iguales. Por lo tanto, la selección del paso que se debe utilizar para marcar un área queda supeditada a la textura que se quiere lograr.

Como conclusión general, usando diferentes densidades de energía, derivadas de combinaciones particulares de potencia y velocidad del haz láser, y seleccionando un paso apropiado, se consigue marcar en productos cerámicos de gres patrones gráficos duraderos y de óptima calidad visual formados por líneas y áreas vítreas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S.J. Schneider editor, *Ceramics and Glasses. Engineered Material Handbook*, Vol. 4 (ASM INTERNATIONAL, Ohio 1991).
- [2] P. Serra, J.M. Fernández-Pradas, J.W. Restrepo, M. Colina, M. Duocastella, J.L. Morenza, "Aplicaciones de la escritura directa con láser", *Actas del II Taller Nacional – Procesado Materiales con Láser - AIDO*, Paterna (Valencia), 47-51(2005).
- [3] J.D. Majumdar and I. Manna, "Laser processing materials", *Sādhanā* **28** (3-4), 495-562 (2003).
- [4] K. Minami, J. Lawrence, L. Li, R. Edwards and A.W. Gale, "Comparison of CO<sub>2</sub>, Nd:YAG and high power diode lasers for the ablation of tile grout", *Appl. Surf. Sci.* **186**, 256-263 (2002).
- [5] B.T. Rao, H. Kumar and A. K. Nath, "Processing of concretes with a high power CO<sub>2</sub> laser", *Opt. Laser Tech.* **37**, 348-356 (2005).
- [6] M. Zeren, "A comparative study of natural stone modification by laser", *Proc. Tech.* **127**, 336-342 (2002).
- [7] J. Lawrence, L. Li and J.T. Spencer, "Diode laser modification of ceramic material surface properties for improved wettability and adhesion", *Appl. Surf. Sci.* 138-139, 388-393 (1999).
- [8] S. Z. Lee and K.-H. Zum Gahr, "Surface treatment of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ceramics by CO<sub>2</sub>-Lasers", *Mat-wiss. U. Werkstofftech.* **23**, 117-123 (1992).
- [9] N. B. Dahotre, Editor. **40**, 2913-2928 (1997). *Surface Engineering Series Volume I. Laser in Surface Engineering*, (ASM INTERNATIONAL, Ohio 1998), p.184.
- [10] J. Lawrence and L. Li, "The Enamelling of Concrete for Improved Performance Characteristics by Means of High Diode Laser Interaction," *J. Mater. Process. Technol.* **138**, 551–559 (2003).
- [11] W. E. Matthes, *Keramische Glasuren, Vidriados cerámicos: Fundamentos, propiedades, recetas, métodos.* (Verlagsgesellschaft, 1985).
- [12] J. Pascual-Cosp, A. J. Ramírez del Valle, J. García-Fortea, and P. J. Sánchez-Soto, "Laser Cutting of High-Vitrified Ceramic Materials: Development of a Method Using a Nd:YAG Laser to Avoid Catastrophic Breakdown," *Mater. Lett.* **55**, 274–280 (2002).
- [13] J. Lawrence, A. A. Peligrad, E. Zhou, L. Li, and D. Morton, "Prediction of Melt Depth in Selected Architectural Materials During High-Power Diode Laser Treatment," *Opt. Lasers Eng.* **35**, 51–62 (2001).
- [14] J.F. Ready, D.F. Farson (Eds.), *LIA Handbook of Laser Materials Processing*, MPI, Orlando, 2001.
- [15] J.F. Li, L. Li, F.H. Stott, *J. Eur. Ceram. Soc.* **124** (2004) 3509.
- [16] J.W. Restrepo, J.M. Fernández-Pradas, M.A. Gómez, P. Serra, J.L. Morenza, "Influence of preheating and hematite content of clay brick pavers on the characteristics of lines marked with a Nd:YAG laser", *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2272-2277 (2006).
- [17] J.W. Restrepo, J.M. Fernández-Pradas, M.A. Gómez, P. Serra, J.L. Morenza, "Marking of lines on clay brick pavers by vitrification with a Nd:YAG laser", *J. Laser Appl.* **18**, 156-160 (2006).
- [18] H. Gruhn, R. Heidinger, M. Rhode, S. Rüdiger, J. Schneide and K. Gahr, "Process modelling of the laser induced surface modification of ceramics substrates for thermal and electrical lines in microsystems", *Mat. Res. Soc. Symp.* **617**, J5.3.1-J5.3.6 (2000).